

PNEUMATIC TIRE

Publication number: JP7315014 (A)

Publication date: 1995-12-05

Inventor(s): TERATANI HIROYUKI

Applicant(s): BRIDGESTONE CORP

Classification:

- international: *B60C1/00; B60C15/06; C08K7/00; C08K7/02; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/00; B60C1/00; B60C15/06; C08K7/00; C08L7/00; C08L9/00; C08L21/00; (IPC1-7): B60C15/06; B60C1/00; C08K7/02; C08L7/00; C08L9/00*

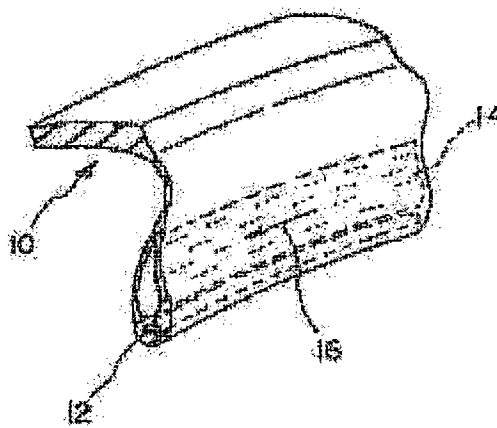
- European:

Application number: JP19940112964 19940526

Priority number(s): JP19940112964 19940526

Abstract of JP 7315014 (A)

PURPOSE:To enhance controllability, low rolling resistance and durability of a bead filler by making the bead filler out of a specified rubber composition made up of fibers composed of at least a kind of rubber constituent, and of thermal plastic elastomer having amide groups, and made up of resin in an olefin system. **CONSTITUTION:**In the pneumatic tire 10 where a bead filler 14 is provided in the radiation direction of a bead wire 12, the bead filler 14 is formed out of a rubber composition which is made up of 5 to 70 parts of fibers by weight composed of thermal plastic elastomer having amide groups, and of 5 to 70 parts of resin in an olefin system by weight with respect to 100 parts of rubber constituent by weight where a compounding ratio of the aforesaid fibers to resin in an olefin system is 3/7 to 7/3.; Fibers are used, in which an average diameter is 0.1 to 1.0mm, and a ratio of an average length to an average diameter is equal to or more than 8, besides, resin in novolak type denatured phenol system where 2 to 25 parts of resin hardening agent by weight is internally added to 100 parts of rubber constituent in a dien system by weight, is blended as required to the rubber composition.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-315014

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 6 0 C 15/06		B 7634-3D		
1/00		C 7615-3D		
C 0 8 K 7/02	KDW			
C 0 8 L 7/00	L B G			
9/00	L B G			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-112964

(22) 出願日 平成6年(1994)5月26日

(71) 出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72) 発明者 寺谷 裕之

東京都小平市小川東町3-5-8

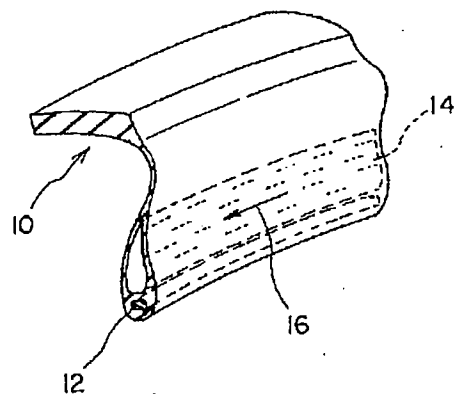
(74) 代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54) 【発明の名称】 空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【目的】 操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）及びビードフィラー耐久性の全てに優れた空気入りタイヤを提供する。

【構成】 ビード部に位置するビードワイヤ12と、多数のコードが平行に配置されたゴム引きコード層からなり、両端部がビード部で折り返してビードワイヤ12に係止されたカーカスプライとビードワイヤ12の放射方向に配置されたビードフィラー14とを有する空気入りタイヤ10において、天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維5〜70重量部と、オレフィン系樹脂5〜70重量部で、前記アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とオレフィン系樹脂との配合比が3/7〜7/3であることからなるゴム組成物をビードフィラー14に用いた空気入りタイヤ。



10 空気入りタイヤ

12 ビードワイヤー

14 ビードフィラー

16 短繊維の配向方向（ビードワイヤーに平行）

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビード部に位置するビードワイヤと、多数のコードが平行に配置されたゴム引きコード層からなり、両端部がビード部で折り返してビードワイヤに係止されたカーカスブライとビードワイヤの放射方向に配置されたビードフィラーとを有する空気入りタイヤにおいて、天然ゴム及びジエン系合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維5〜70重量部と、オレフィン系樹脂5〜70重量部と、前記アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とオレフィン系樹脂との配合比が3/7〜7/3であることからなるゴム組成物をビードフィラーに用いた空気入りタイヤ。

【請求項2】 前記ビードフィラーに用いたゴム組成物の熱可塑性エラストマーからなる繊維は、平均径Dが0.1〜1.0μmであり、平均長さLと平均径Dの比(L/D)が8以上である請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項3】 前記ビードフィラーに用いたゴム組成物には、ジエン系ゴム成分100重量部に対し2〜25重量部の、樹脂硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂が配合されており、該ノボラック型変性フェノール系樹脂が、変性剤としてロジン油、トール油、カシュー油、リノール酸、キシレン、メシチレン、ニトリルゴムから選ばれた少なくとも1種により変性された樹脂である請求項1記載の空気入りタイヤ。

【請求項4】 前記樹脂硬化剤が、ヘキサメチレンテトラミン、バラホルムアルデヒド、ヘキサメトキシメチルメラミン、アセトアルデヒドアンモニア、α-ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリジン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素から選ばれた少なくとも1種である請求項3記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ビードフィラーゴムに好適なゴム組成物を用いた空気入りタイヤに係り、より詳しくは、タイヤのコードを劣化することなく、操縦性、低転がり抵抗性及びビードフィラー耐久性に優れた空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】空気入りタイヤのビード部構造は、タイヤとして要求される運動性能と耐久性能を満足するために、種々の検討がなされている。また、近年の二酸化炭素排出量の増加に伴う地球の温暖化現象が懸念され、自動車及び自動車部品に対して燃費性向上を目的とした対策が要求され、タイヤに対しても、転がり抵抗の低減による燃費性能の向上が要請されている。

【0003】その対策として、ビード補強層をビード部

に配置することによって、タイヤの運動性能、耐久性能を改善させる試みがなされているが、このようなものは製造工程が多くなり、生産性が著しく劣るといった欠点を有していた。

【0004】他の試みとして、超硬質ゴムをビード部に配置することにより運動性能を改善することは、実公昭47-16084号公報、仏国特許第1,260,138号公報、米国特許第4,067,373号等公報に記載されている。しかし、これらの公報は、タイヤ走行中の複雑な入力下にあるビードフィラーゴムとしての機能を十分に発揮させて、その上でタイヤとして必要な耐久性等を持たせることについて殆ど考慮されていない。

【0005】また、特公昭57-30856号公報に記載されているように、天然ゴムやポリブタジエンゴム等とノボラック型フェノール系樹脂及び/又はノボラック型変性フェノール系樹脂及び樹脂硬化剤の系にカーボンブラックを併用すると、耐久性に優れたビードフィラーゴム組成物が得られることが知られているが、これらの技術は、樹脂とゴムの混練物に樹脂硬化剤を配合しゴムの中で硬化させるため、硬化効率が悪くさらに相当量の樹脂が未反応で残ってしまう点に欠点を有していた。

【0006】そこで、ビードフィラーゴムとして所望の硬度を得るためには、樹脂の配合量を多くするか又は樹脂硬化剤を増量する必要がある。しかし、樹脂の配合量を更に増加すれば所望の硬度を得られるが、これに伴って未反応の樹脂も増加し、これら未反応樹脂は単なる異物としてゴム組成物の機械的特性、特に疲労寿命やクリープ性を低下させたり、発熱性が大きくなってタイヤの破壊寿命が短くなるといった問題を有していた。一方、硬化剤、例えば、ヘキサメチレンテトラミンを増量すると、タイヤ加硫中やタイヤ走行中にアンモニアが発生し、隣接するカーカス層の補強コードとして広く用いられているポリエステル繊維のアミン劣化による強力低下が起こり、特にタイヤを高温で加硫した場合に問題があった。

【0007】この問題を解決するために、ノボラック型フェノール系樹脂を動植物油等のオイルで変性すると共に、該樹脂に樹脂硬化剤として、例えば、ヘキサメチレンテトラミンを内添加して自己硬化性を付与することによりゴムの補強硬化を高め、アンモニアの発生量を抑制し、ポリエステル繊維のアミン劣化による強力低下を軽減する方法が特開平2-222432号公報に記載されている。この方法では加硫時に発生するアンモニア量が抑制でき、タイヤ性能の向上は認められるが、加硫における生産性を向上させるために高温短時間の加硫を行うと、アンモニア発生抑制効果が低下し、ポリエステル繊維が高温加硫条件下で徐々に劣化してしまうという欠点も有していた。

【0008】一方、高弾性率化された強化ゴム組成物を得るために、加硫可能なゴムに短繊維を配合すること

は、従来より行われている。例えば、特公平1-17494号公報には、ゴムとそれに埋封したナイロン繊維が、レゾール型アルキルフェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を介してグラフト結合している強化ゴムの記載がある。しかし、この方法では、熱に対して反応性が高いレゾール型アルキルフェノール樹脂を使用しているため、ナイロン繊維とゴムとのグラフト結合の調節が難しく、使用できるゴムも限定され、そのうえ、ナイロン含量の少ない強化ゴム組成物しか得ることができなかった。

【0009】これを解決するために、特公平3-21572号公報には、粘着付与剤を配合した合成ゴムに熱可塑性ポリアミドの微細な繊維状物を分散させ、この界面において、該ポリアミドと合成ゴムとをノボラック型フェノール樹脂を介してグラフト結合させる方法が記載されているが、この方法ではゴム、ポリアミド及び樹脂の混練物に樹脂硬化剤を配合し、ゴムの中で硬化させるため、前記のような種々の問題があった。また、特公平3-49932号公報には、芳香族ポリアミドパルプとフェノール系樹脂をゴムに混練することにより短繊維補強と樹脂補強を行い、これらによって高弾性率化できることが記載されている。しかし、この技術ではゴム分子とポリアミドパルプ短繊維とが直接結合していないので、補強効率が低く、更に短繊維自体がゴム中での破壊核として作用し、ゴムの疲労耐久性及びクリープ性を著しく低下させる欠点を、また、パルプ状の繊維をバンバリミキサー等の混練機を用いてゴム中に分散させるため、分散レベルが極めて低く、ある量を越えると短繊維の配合量に対する補強効果が低下し、更に増量されると、混練、押出しが極めて困難になる欠点を、有している。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】上記のように、ビードフィラーに従来のゴム組成物を用いた空気入りタイヤは、未だ上述の問題を解決できないまま現在に至っている。本発明は、タイヤコードを劣化することなく、操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）及びビードフィラー耐久性に優れた空気入りタイヤの提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を解決するため、鋭意検討を行った結果、ビードフィラーゴムに特定のゴム組成物を用いることにより目的の空気入りタイヤが得られることを見出し、本発明を完成するに至ったのである。すなわち、本発明は、ビード部に位置するビードワイヤと、多数のコードが平行に配置されたゴム引きコード層からなり、両端部がビード部で折り返してビードワイヤに係止されたカーカスブライとビードワイヤの放射方向に配置されたビードフィラーとを有する空気入りタイヤにおいて、天然ゴム及びジエン系

合成ゴムからなる群から選ばれた少なくとも1種のゴム成分100重量部に対して、アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維5〜70重量部と、オレフィン系樹脂5〜70重量部で、前記アミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とオレフィン系樹脂との配合比が3/7〜7/3であることからなるゴム組成物をビードフィラーに用いた空気入りタイヤである。前記ビードフィラーに用いたゴム組成物の熱可塑性エラストマーからなる繊維は、平均径Dが0.1〜1.0μmであり、平均長さLと平均径Dの比（L/D）が8以上であることが好ましい。前記ビードフィラーに用いたゴム組成物には、ジエン系ゴム成分100重量部に対し2〜25重量部の、樹脂硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂が配合されており、該ノボラック型変性フェノール系樹脂が、変性剤としてロジン油、トル油、カシュー油、リノール酸、キシレン、メシチレン、ニトリルゴムから選ばれた少なくとも1種により変性された樹脂であることが好ましい。前記樹脂硬化剤が、ヘキサメチレンテトラミン、バラホルムアルデヒド、ヘキサメトキシメチルメラミン、アセトアルデヒドアンモニウムα-ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサソリジン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素から選ばれた少なくとも1種であることが好ましい。

【0012】

【作用】本発明の空気入りタイヤは、ビード部に位置するビードワイヤと、多数のコードが平行に配置されたゴム引きコード層からなり、両端部がビード部で折り返してビードワイヤに係止されたカーカスブライとビードワイヤの放射方向に配置されたビードフィラーとを有するものであり、該ビードフィラーゴム中には、ジエン系ゴムとアミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とが化学的に結合されると共に、該ポリアミドにはオレフィン系樹脂が融着された状態で埋設されており、該ポリアミド繊維の特性である耐破断性、疲労性の向上及びオレフィン系樹脂の特性である異方性の向上が複合化されゴムとなっているので、操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）及びビードフィラー耐久性に優れたものとなる。

【0013】以下、本発明の内容を説明する。本発明に好適に使用できるゴム成分としては、例えば、天然ゴム（NR）、合成ポリイソプレンゴム（IR）、スチレン-ブタジエン共重合ゴム（SBR）、ポリブタジエンゴム（BR）、ブチルゴム（IIR）、クロロプレンゴム（CR）、塩素化ブチルゴム（CI-IIR）、臭素化ブチルゴム（Br-IIR）、エチレン-プロピレンゴム（EPDM）などが挙げられ、これらのゴムを単独若しくは2種以上併用することができる。

【0014】本発明において用いるアミド基を有する熱可塑性エラストマー（以下、「ポリアミド」という）と

しては、例えば、ナイロン6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン611、ナイロン612、ナイロン6/66の共重合を含むポリアミド、及びこれらの2種以上の混合ポリアミド等を挙げることができる。使用するポリアミドの分子量は8000以上が好ましく、マスターバッチを作るときの混練りの温度との兼ね合いから、その融点は170~240℃の範囲にあるものが好ましい。このポリアミドの配合量は、例えば、マスターバッチであるポリアミド及び後述するオレフィン系樹脂との補強ゴムにジエン系ゴムを更に混練することにより、適宜調整することができる。また、本発明のゴム組成物の中で、ポリアミドは短繊維の形で含まれ、物性面及び加工面より、短繊維としてのポリアミドの量という見方が必要で、その配合量は、上記ジエン系ゴム成分100重量部に対して5~70重量部、好ましくは、5~60重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。ポリアミドの配合量が5重量部未満では、本発明の効果を発揮することができず、また、70重量部超過では、作業性が著しく低下し、加工性が困難となり好ましくない。

【0015】本発明において、ビードフィラーに用いるゴム組成物中におけるポリアミドは、ゴム分子と何らかの結合状態であればよいが、例えば、グラフト結合等、化学的に結合していることが好ましい。このポリアミドは、その断面が円形又はそれに類する形であり、平均径Dは、0.1~1.0 μ m、好ましくは、0.1~0.8 μ mであり、さらに好ましくは、その90重量%以上が1.0 μ m以下であり、その平均繊維長Lは10 μ m以上で、かつ、その90重量%以上が1000 μ m以下のものが好ましい。平均径Dが1.0 μ mを越えると、繊維端部にて発生する応力集中により、疲労耐久性の低下を招来する。また、ポリアミドの平均長さLと平均径Dの比(L/D)が大きいほど、配向しやすくなり異方性を高める効果がある。よって、ポリアミドの理想的な特性としては、径を小さく、L/Dを大きくすることが好ましいといえる。そこで、L/Dは8以上であることが必要で、好ましくは50~5000である。L/Dが8未満であると、異方性を高めることができず、好ましくない。なお、本発明で用いるポリアミドは、ゴム中にて溶融延伸するため、きわめて、ミクロな繊維であり、大幅な疲労耐久性の向上が実現できるものである。

【0016】本発明において用いるオレフィン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン(L-PE)、高密度ポリエチレン(H-PE)、ポリプロピレン(P-PP)等が挙げられる。オレフィン系樹脂の融点は、130~200℃、好ましくは150~170℃である。融点が130℃未満であると、加硫後のゴム物性である発熱性を低下させることができず、また、融点が200℃をこえると、加工性が悪化し、ゴム練り時に溶解せず、好ましくない。

【0017】オレフィン系樹脂の配合量は、マスターバッチであるオレフィン系樹脂及び上記ポリアミドとの補強ゴムにジエン系ゴムを更に混練することにより、適宜調整することができ、上記ジエン系ゴム成分100重量部に対して5~70重量部、好ましくは、5~60重量部、さらに好ましくは5~50重量部である。オレフィン系樹脂の配合量が5重量部未満では、本発明の効果を発揮することができず、また、70重量部超過では、作業性が著しく低下し、加工性が困難となり好ましくない。さらに、前記ポリアミドとオレフィン系樹脂との配合比は、3/7~7/3であり、好ましく、4/6~6/4であり、その配合比が3/7未満であると、異方性、疲労性が低下し好ましくなく、また、配合比が7/3超過では、発熱性が高くなり好ましくない。

【0018】本発明のビードフィラーに用いるゴム組成物には、樹脂硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂を配合してもよい。このノボラック型変性フェノール系樹脂としては、例えば、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド縮合物、ノボラック型置換フェノールホルムアルデヒド縮合物を基本として変性したものが含まれる。上記樹脂に対して用いる変性剤としては、例えば、ロジン油、トール油、カシュー油、リノール酸、オレイン酸、リノレン酸等のオイル、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素及びニトリルゴム等のゴムの中から選ばれた少なくとも1種を用いることができ、これら中では、カシュー油が特に好ましい。これらの樹脂の量は、ゴム組成物中の全ジエン系ゴム成分100重量部に対し2~25重量部、好ましくは5~20重量部である。樹脂の量が2重量部未満では、添加した効果が殆ど得られず更なる補強効果は期待できない。また、25重量部を越えると過剰の樹脂が凝集体を形成し相分離を越し、ゴム組成物の物性を著しく低下させるため好ましくない。

【0019】前記ノボラック型変性フェノール系樹脂に内添加される樹脂硬化剤としては、加熱によりホルムアルデヒドを発生するホルムアルデヒド供与体を使用される。例えば、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒド、ヘキサメトキシメチルメラミン、アセトアルデヒドアンモニア、 α -ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリン誘導体、多価メチロール化アセチレン尿素等が挙げられ、好適にはヘキサメチレンテトラミン及びヘキサメトキシメチルメラミンが使用される。特に好ましいものは、ヘキサメトキシメチルメラミンである。

【0020】また、前記ポリアミド及びオレフィン系樹脂とのマスターバッチであるジエン系ゴムに対して粘着付与の効果を有する粘着付与剤を、この系に添加してもよく、粘着付与剤としては、前記ジエン系ゴムに対して相溶性に優れ、非反応性ないし極めて反応性が低く、加熱によってはジエン系ゴムと実質的に反応しないものを

使用することができる。例えば、クマロンインデン樹脂等のクマロン樹脂、非反応性フェノール樹脂等の非反応性フェノールホルムアルデヒド樹脂、アルキルフェノールアセチレン樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ポリテルペン樹脂、炭化水素系粘着化樹脂やポリブテン等の石油系炭化水素樹脂、樹脂酸亜鉛等のロジン誘導体及びこれらの混合物を挙げることができる。

【0021】また、本発明のビードフィラーに用いるゴム組成物には、分子内に炭素間二重結合を2個以上有する不飽和脂肪酸であって、該不飽和脂肪酸が、分子内に共役二重結合を1組以上有する共役ジエン系酸を10重量%以上含んでなるものを添加してもよい。ここで、「共役ジエン系酸」とは、その分子内に共役関係にある2個の炭素間二重結合を少なくとも1組（例えば、 $-CH=CH-CH=CH-$ ）含む不飽和モノカルボン酸をいう。前記共役ジエン系酸を10重量%以上含有する分子内に炭素間二重結合を2個以上含む不飽和脂肪酸（以下、単に「有機不飽和脂肪酸」という）は、勿論前記共役ジエン系酸を含むが、それ以外の有機不飽和脂肪酸は炭素間二重結合を2個以上含むものの、それらが互いに非共役の関係にある点が異なる。不飽和脂肪酸は、共役ジエン系酸も含めて炭素数で10～22の従来使用される加硫促進剤である脂肪酸の範囲程度が好ましい。

【0022】共役ジエン系酸の前記不飽和脂肪酸中の含量は、10重量%以上が必要であり、25重量%以上が好ましく、100重量%、即ち、不飽和脂肪酸がすべて共役ジエン系酸であってもよい。共役ジエン系酸の含量が、10重量%未満では、添加効果が得られない。共役ジエン系酸としては、例えば、2,4-ペンタジエン酸、2,4-ヘキサジエン酸、2,4-デカジエン酸、2,4-ドデカジエン酸、9,11-オクタデカジエン酸、エリオステアリン酸、9,11,13,15-オクタデカテトラエン酸、9,11,13-オクタデカトリエン酸等が挙げられ、これらは単独、混合物、又は前記不飽和脂肪酸に含有される形で使用される。

【0023】この有機不飽和脂肪酸の好ましい例としては、脱水ひまし油脂肪酸が挙げられる。この脱水ひまし油脂肪酸は、ひまし油を脱水反応して得られる。脱水の仕方により共役ジエン酸の含量を変えることができ、例えば、35重量%、50重量%のものが得られる。この脱水ひまし油脂肪酸の場合、共役ジエン系酸としては、9,11-オクタデカジエン酸が主であり、その他の有機不飽和脂肪酸には非共役のオクタデカジエン酸が主として含まれる。前記非共役の不飽和脂肪酸としては、リノール酸、リノレン酸なども挙げられる。この有機不飽和脂肪酸の配合量は、ゴム成分100重量部に対して1～10重量部、好ましく、3～6重量部である。該有機不飽和脂肪酸は、ゴム成分100重量部に対して1～10重量部の配合で、加工性及び異方性を大幅に向上させることができる。有機不飽和脂肪酸の配合量が10重

量部を越えた場合も、また、1重量部未満の場合も、添加効果であるゴムの十分な弾性率が得られず、しかも、1重量部未満の場合は、破断強度改良効果も得られない。更に、本発明のゴム組成物には、前記有機不飽和脂肪酸に加えてステアリン酸に代表される従来より使用されている脂肪酸類を併用すると一層好ましい。

【0024】次に、本発明におけるゴム組成物の製造方法の一例を挙げる。ここで用いる材料及びその量は上述したとおりである。まず、ジエン系ゴム及びアミン系老化防止剤を1～3分間程度混練りし、次いで、ポリアミド、オレフィン系樹脂及び必要に応じて上記粘着付与剤を投入して混練りしポリアミド及びオレフィン系樹脂の融点以上の温度まで上昇させ溶融させる。次いで、必要に応じてフェノール樹脂オリゴマー等のカップリング剤を添加し、さらに混練りしてマスターバッチを得る。次いで、押し出し機にて、このマスターバッチを押し出し、延伸してポリアミド繊維・オレフィン系樹脂で強化されたゴム組成物を得る。

【0025】更に得られたマスターバッチ（グラフト結合により、ジエン系ゴムをポリアミド及びオレフィン系樹脂で補強したもの）に対し、配合物中のポリアミド及びオレフィン系樹脂を目的量に調節するため、ジエン系ゴムを適宜添加し、上記樹脂硬化剤を内添加したノボラック型変性フェノール系樹脂及び／又は上記有機不飽和脂肪酸、並びに、ゴム工業で通常使用されるカーボンブラック、硫黄、加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤、カーボンブラック以外の例えば、シリカ等の充填剤、プロセスオイル等を適宜添加し、バンバリーミキサー、ニーダー等により混練りし、ビードフィラー用のゴム組成物を得ることができる。この混練りは、加硫促進剤あるいは加硫剤を含まない練りステージにおいて最終練り温度がオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高い温度となるように30秒～10分で混練りする。上記練り後の最終練り温度がオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高い温度とするのは、オレフィン系樹脂を完全に溶融させてオレフィン系樹脂の良好な分散とポリアミドへの融着を促進させるためである。なお、加硫温度はオレフィン系樹脂の融点より3℃以上高く設定することが好ましい。3℃以上高くすると、オレフィン系樹脂の分散及びポリアミドへの融着しやすくなるからである。

【0026】本発明において用いるゴム組成物は、ジエン系ゴムとアミド基を有する熱可塑性エラストマーからなる繊維とが化学的に結合されると共に、該ポリアミドにはオレフィン系樹脂が融着された状態でゴム中に埋設されており、該ポリアミド繊維の特性である耐疲労性、疲労性の向上及びオレフィン系樹脂の特性である異方性の向上が複合化されゴムとなっている。従って、このゴム組成物をビードフィラーゴムとして用いると、操縦性、低転がり抵抗性（低燃費性）及びビードフィラー耐久性に優れた空気入りタイヤが達成されることとなる。

【0027】

【実施例】以下に、実施例及び比較例等により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって、何等限定されるものではない。

【0028】本実施例等において、使用したポリアミド繊維〔ナイロン6 (Ny-6)〕は、下記表1に示される各種である。

【0029】

【表1】

	A	B	C
短繊維種	Ny-6	←	←
繊維径(D)	0.2	1.1	0.2
L/D	12.0	12.0	7.8
融点(℃)	221	←	←
分子量	300000	←	←

【0030】また、オレフィン系樹脂はポリプロピレン (PP) を使用した。なお、融点の測定は、下記方法により測定した。

(融点の測定) セイコー電子 (株) の示唆熱分析計 DSC 200 を用いて、昇温速度 10℃/分で 30℃から 250℃までの温度範囲で昇温し、得られた吸熱ピークから融点温度を測定した。

【0031】また、硬化剤内添加ノボラック型オイル変性フェノール系樹脂は、下記により合成した。

(合成例1) 1リットルのガラス製フラスコにカシュー油で変性したノボラック型フェノール系樹脂 (融点 80℃) 200g、水 150g 及びアラビアゴム 4g を仕込み、攪拌しながら内容物を 95℃に昇温した。ヘキサメチレンテトラミン 20g を水 150g に溶解した液をこれに加え、攪拌しながら 15 分間かけて液温を 95℃に保持して反応を行った。次に、内容物を 30℃に低下せしめ、500g の水を添加した後、ろ紙によるろ過により、固液を分離し、水洗いを行い、樹脂粒子を得た。この樹脂を減圧 (5mmHg) 下で 35℃、24 時間の感想を行い、樹脂硬化剤内添加ノボラック型変性フェノール系樹脂粒子として樹脂 A を得た。

(合成例2) ヘキサメチレンテトラミンの代わりに、ヘキサメチルメラミンを用いた以外は、合成例1と同様にして、樹脂硬化剤内添加ノボラック型変性フェノール系樹脂粒子として樹脂 B を得た。

【0032】(実施例1~4、比較例1~8) 天然ゴム 100 重量部及び N-(3-メタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-N'-フェニル-P-フェニレンジアミン〔商品名「ノクラック G-1」, 大内新興化学工業 (株) 製〕1.0 重量部を混練り後、分子量 300000 及び融点 220℃の 6-ナイロン樹脂 50 重量部及び融点 160℃のポリプロピレン樹脂 50 重量部を加え 7 分間混練りし、練り温度が 232℃となり、6-ナイロンは熔融し、次いで、ノボラック型フェノールホルムアルデヒド初期縮合物 2 重量部を投入し、さらにヘキサメチレンテトラミン 0.2 重量部を加えマスターバッチを得た。次いで、押し出し機にてマスターバッチを延伸し、短繊維ポリアミド・オレフィン系樹脂補強ゴムマスターバッチを得た。なお、本マスターバッチは、バンバリーミキサーにて更にジエン系ゴムと混練りすることにより、ポリアミド (6-ナイロン)、オレフィン系樹脂 (ポリプロピレン) の配合量を適宜調節することができる。また、使用するポリアミドの粉末の平均粒径を変えることで、表2に示すようにマスターバッチ中のポリアミド (6-ナイロン) の平均径 (D)、長さ (L) を得た。また、表2に示す融点のオレフィン系樹脂を使用した。

【0033】次いで、この補強ゴムマスターバッチに下記表2に示される配合剤をバンバリーミキサーにて配合して各種ゴム組成物を作製し、加硫して動的弾性率 E'、動的損失係数 $\tan \delta$ 及びポリエチレンテレフタレート (PET) の強力保持率 (ポリエステル繊維コードへの影響) を評価した。これらの結果を下記表2に示す。

【0034】次に、タイヤへの効果を検討するため、図1に示すタイヤ、即ちベルト層として 2 プライのスチールコード層と、カーカス層として 1500d/2 の PET 繊維からなる層の 1 プライを備えたサイズ 185/60R14 のスムースタイヤ (パターンなし) であり、カーカスプライの折り返しをリムフランジの近傍の低い位置に留めた供試空気入りタイヤ 10 において、ビードワイヤー 14 のゴム組成物として、表1に示す実施例1~4、比較例1~8の配合ゴムを用いて PP が融着されたポリアミド繊維の配向方向 16 をビードワイヤー 12 に平行としたタイヤを作製し、転がり抵抗性 (RR)、操縦性及び特殊耐久ドラム試験 (PET 強力保持率) を行った。これらの結果を表2に示す。

【0035】なお、各種の評価方法は以下の通りである。

(1) 動的弾性率 E' 動的損失係数 $\tan \delta$

岩本製作所の粘弾性スペクトロメーター (VES-Fタイプ) を用いて、試料片厚さ 2mm、幅 4.7mm、長さ 20mm、静的に 5% 伸長させた状態での動的歪み 3%、周波数 50Hz の条件により室温にて測定した。なお、繊維配向方向を p、繊維配向方向と垂直の方向を v として

表示する。

(2) 操縦性 (コーナリングパワー (CP) 指数)

外径3000mmのドラム上に内圧2.0kg/cm³にじゅうてんした供試タイヤを設置し、荷重300kgfを負荷させた後、30km/hの速度で30分間予備走行させ、無負荷状態で、内圧2.0kg/cm³に再調整し、再度300kgfの荷重を負荷し、同一直径の前記ドラム上でスリップアングルの最大±14°まで正負連続してつけ、正負各角度でのコーナリングフォース(CF)を測定し、次式でコーナリングパワー(CP)を決めた。操縦性はコントロールタイヤ(比較例1)に対するCP指数で表されており、指数が大きい方が良い判断する。

$$CP(kg/deg) = \{CF(1^\circ) + CF(2^\circ)/2 + CF(3^\circ)/3 + CF(4^\circ)/4\} / 4$$

【0036】(3) 転がり抵抗指数(RRC指数)

外径1708mmのドラム上に内圧2.0kg/cm³にじゅうてんした供試タイヤを配置し、荷重300kgfを負荷させた後、80km/hの速度で30分間予備走行させ、空気圧を再調整し、200km/hの速度までドラム回転速度を上昇させた後、ドラムを惰行させ、185km/hから20km/hまでドラム回転速度が低下するまでの慣性モーメントから算出した。

(タイヤの転がり抵抗)

$$= [-ds/dt(I_d/Rd^2 + I_t/Rt^2 - (\text{ドラム単体の抵抗})]$$

上記式中、 I_d はドラムの慣性モーメント、 I_t はタイヤの慣性モーメント、 Rd はドラム半径、 Rt はタイヤ半径である。上記式にて求めた50km/h時の転がり抵抗

値を代表値として求めた。なお、測定は24±2℃にコントロールされた室内で実施した。指数化は下記式の値の小数点以下を四捨五入して表した。

【0037】(転がり抵抗指数)

$$= \{(\text{テストタイヤ代表値}) / (\text{コントロールタイヤ代表値})\} \times 100$$

この結果、転がり抵抗指数が小さい方が良好な燃費性であることを示すことになる。転がり抵抗指数の測定時の荷重は300kgfであり、転がり抵抗指数の測定法は一軸惰行式である。

【0038】(4) 特殊耐久ドラム試験とタイヤでのPET強力保持率

タイヤを、41/2 Jリムに組み、カーカスプライの折り返し端部に集中する歪エネルギーが実車通常走行時の約4倍となるような過荷重(600kgf)をかけ、過内圧(1.8kg/m²)の条件で直径17mの金属ドラム上に圧着して100km/hの速度からスタートさせ、20分ごとに10km/hずつ速度を上げて走行させ、カーカスプラ折り返し端部に故障が発生した時点の速度を記録し比較した。より高い速度で故障した方が、耐久性が高いことを示す。加えてさらなる評価を行った。すなわち、上記と同様にタイヤを準備し、ドラム上に圧着させ、時速60km/hで走行させ、3万km走行後のタイヤからPETコードを取り出し、コード強力を測定して走行前後のレベルをオリジナルのコード強力と対比してPET強力保持率を求めた。

【0039】

【表2】

配合単位：重量部		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	実施例4	比較例6	比較例7	比較例8
天然ゴム		100	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
短鎖炭素(種類) <種別D> (μm)		10(A) <0.2> <12.0>	50(A) ←	50(A) ←	10(A) <0.2> <12.0>	←	10(B) <1.1> <12.0>	10(C) <0.2> <7.8>	50(A) <12.0>	50(A) ←	50(A) ←	10(A) ←	50(A) ←
オレフィン系樹脂(種類)*1 <種別D> (μm)		10 <1.1>	50 <1.1>	←	←	10 <0.1>	10 <1.1>	10 <1.1>	←	50 <1.1>	←	30 <1.3>	18.7 <3.1>
カーボンブラック*3		20	35	←	16	30	20	20	60	35	60	12	55
ステアリン酸		5	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
酸化防止剤*4		1.0	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←	←
加硫促進剤*5		3.0	←	←	3.0	←	←	←	7.0	←	←	3.0	7.0
配合剤		←	7.0 4.0	←	←	←	←	←	←	4.0	4.0	←	←
配合剤		20.0	20.0	20.0	←	←	←	←	20.0	22.0	22.0	←	20.0
炭素配向方向(E _p)		5.10	15.1	14.8	3.80	1.18	3.93	3.73	12.1	15.0	12.0	4.75	13.5
炭素配向垂直方向(E _v)		1.11	7.43	7.45	1.13	1.10	1.13	1.12	7.38	7.45	7.42	1.21	7.40
炭素配向方向(E _p /E _v)		4.59	2.03	1.99	3.36	1.07	3.48	3.33	1.64	2.01	1.62	3.93	1.82
tan δ 3%室温		0.223	0.257	0.255	0.151	0.180	0.240	0.241	0.295	0.257	0.293	0.220	0.284
炭素配向垂直方向		0.121	0.225	0.220	0.145	0.178	0.125	0.124	0.273	0.227	0.275	0.112	0.255
炭素配向垂直方向		102	106	105	100	95	100	100	104	103	104	102	105
炭素配向垂直方向		86	84	84	100	108	88	88	97	84	97	84	93
炭素配向垂直方向		97	92	92	←	←	←	←	97	94	94	←	←
炭素配向垂直方向		220	230	230	200	190	180	200	200	230	210	190	190

1. プロピレン (熔点 160℃)

2. 炭素配向垂直方向 170℃

3. ISAF (大内新興化学工業社)

4. ノックラック 6C (大内新興化学工業社)

5. ノックラック HSA (大内新興化学工業社)

6. 炭素配向垂直方向 35重量%

【0040】(上記表2の考察)表2の結果から明らかに、本発明の範囲である実施例1~4は、本発明の範囲外となる比較例1~8に比べ、操縦性、低転がり抵抗性(低燃費性)及びビードフィラー耐久性の全てに優れていることが判明した。これに対して比較例1~4は、実施例1と対比されるものであり、比較例1はオレフィン系樹脂のみを配合しない場合、比較例2はポリアミドのみを配合しない場合、比較例3はポリアミドの平均径(D)が大きい場合、比較例4はポリアミドのL/Dが小さい場合である。また、比較例5及び6は、実施例2及び3と対比されるものであり、この比較例5及び6はオレフィン系樹脂のみを配合しない場合であり、比較例7及び8はポリアミドとオレフィン系樹脂の配合比

が範囲外となる場合である。これら比較例1~8では、操縦性、低転がり抵抗性(低燃費性)及びビードフィラー耐久性の全てを満足することはできないことが判明した。

【0041】

【発明の効果】本発明によれば、タイヤコードを劣化することなく、操縦性、低転がり抵抗性(低燃費性)及びビードフィラー耐久性の全てに優れた空気入りタイヤが提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一例を示す空気入りタイヤのビード周りの斜視図である

【符号の説明】

(9)

特開平7-315014

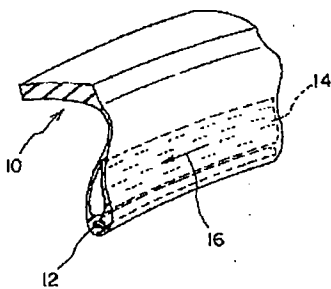
15

16

- 10 空気入りタイヤ
- 12 ビードワイヤ
- 14 ビードフィラー

- 16 オレフィン系樹脂融着ポリアミド繊維の配向方向
(ビードワイヤに平行)

【図1】



- 10 空気入りタイヤ
- 12 ビードワイヤー
- 14 ビードフィラー
- 16 短繊維の配向方向（ビードワイヤーに平行）